



电磁处理对 TC11 合金组织性能的影响

王 琳, 刘 剑, 杨 屹, 杨 刚, 魏 灿, 王立波, 高 翌

(四川大学 制造科学与工程学院, 成都 610065)

摘 要: 研究了脉冲磁场、脉冲电流、脉冲电磁处理对未变形 TC11 合金组织、晶格参数、位错、显微硬度的影响。结果表明: 处理后合金中初生 α 相含量均增大, 脉冲电流、脉冲电磁处理后合金中 α 相分别增加 4% 和 3% (体积分数), 表示外场引入额外相变驱动力促进 β 相转变为 α 相。脉冲电磁处理后 α 相轴比 c/a 均增大, 表明促进 Al 等元素在 α 相中固溶, α 相得到强化。材料经脉冲电磁处理后, 合金中位错缠结减少, 表面显微硬度较初始材料下降 2.6%。脉冲电流、脉冲磁场、脉冲电磁场处理并未使材料产生变形, 可通过影响材料组织结构和位错的运动来实现材料性能调控。

关键词: TC11 钛合金; 电磁; 组织; 位错; 硬度

文章编号: 1004-0609(2018)-05-0931-07

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

钛及钛合金具有各种优良性能, 如密度小、比强度高、耐腐蚀、使用温度范围广、无磁和无毒等。尽管钛的工业化生产只有半个世纪的历史, 但已经广泛应用于航空航天^[1]、航海^[2]、石油^[3]、化工^[4]和医疗^[5]等众多领域。

近年来, 为了提高材料的性能, 国内外许多学者把外加物理场技术作为一种新的手段引入材料制备与材料研究中, 但相关机理尚不明确^[6]。其中, 脉冲强电磁场具有绿色无污染、热和量子尺度等效应, 为改善材料的显微组织和强度、塑性和韧性提供了新途径。

关于国内外电强磁场处理金属固体材料的研究, 多为电强磁场结合传统热处理或是结合变形等^[7-8]。如 TANG 等^[9-14]近几年来研究了脉冲电流对预变形 TC4 钛合金组织结构、力学性能以及腐蚀性能的影响。目前关于钛合金固态材料在外加脉冲强电磁场下, 而不结合热处理以及预变形的研究报道很少, 李桂荣等^[15-16]研究了固溶时效处理以及铸态 TC4 合金在强磁场作用下促进了 β 相向 α 相转化, 材料的拉伸强度以及伸长率变化明显, 作者将强磁场作用机制归结为位错的运动。

由此本文作者初步探索了脉冲磁场(M)、脉冲电流(E)、脉冲电磁(EM)处理对未变形固体钛合金的组织性能影响, 选用具有较好的高温力学性能和热稳定性的热强 TC11 合金为研究对象, 关于脉冲电磁场处理

热强钛合金尚未见到相关报道。

1 实验

所选材料为经过真空炉热处理的 TC11 棒材, 其名义成分为 Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si。具体热处理工艺为 850 °C, 保温 2 h, 随后空冷到室温。试样直径为 10.8 mm, 长度为 5 mm。图 1 所示为脉冲电磁处理材料示意图。图中 H 表示外加磁场强度, I 表示电流。脉冲电流接通方式: 试样端面打磨后, 置于两个水平放置的圆柱黄铜棒之间夹住, 试样轴线与铜棒轴线一致, 铜棒与电源接通。脉冲电磁处理中, 电流方向与磁场方向平行, 电流和磁场方向均与材料端面垂直, 具体为先施加脉冲磁场, 在这一过程中通过控制器耦合脉冲电流, 形成电磁耦合处理。表 1 所列为外场处理工艺参数表。表 1 中: I 表示电流; B 为磁感应强度; f_M 、 f_E 分别表示脉冲磁场处理频率、脉冲电流处理频率; t_M 、 t_E 分别表示脉冲磁场处理时间、脉冲电流处理时间。

利用 Olympus GX51 对材料进行金相组织观察, 分析组织形貌变化。利用日本 Rigaku 公司生产的型号为 Ultima IV 的 X 射线衍射仪对材料进行物相检索以及进行晶胞参数分析, 采用 Cu 靶 K_α , 电压 40 kV,

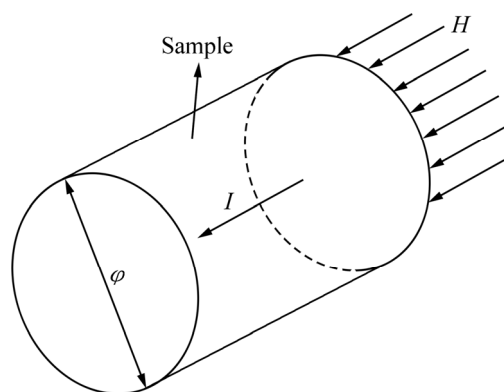


图1 电磁处理材料示意图

Fig. 1 Schematic diagram of sample position in electromagnetic field

表1 外场工艺参数表

Table 1 External field parameters during processing

Treatment	Process	Parameter
ORI	Original sample	—
M	Magnetic field treatment	$B=3\text{ T}, f_M=0.5\text{ Hz}, t_M=40\text{ s}$
E	Electropulsing treatment	$I=520\text{ A}, f_E=50\text{ Hz}, t_E=0.05\text{ s}$
EM	Electromagnetic treatment	$I=520\text{ A}, f_E=50\text{ Hz}, t_E=0.05\text{ s}; B=3\text{ T}, f_M=0.5\text{ Hz}, t_M=40\text{ s}$

电流 40 mA, 扫描速率 10 (°)/min。利用 Tecnai F20 场发射透射电子显微镜分析材料内位错变化。采用数显式显微硬度计测试材料表面硬度, 所选载荷为 9.8 N, 加载时间 15 s, 每组试样测试 5 个点, 最终取测试平均值。

2 实验结果

2.1 外场处理对钛合金金相组织影响

图 2 所示为外场处理前后钛合金的金相组织。由图 2 可知, 钛合金原始组织为条状加等轴的初生 α (白色)+ β 转变组织(黑色)。外场处理前后材料金相组织形貌无明显改变, 利用图像分析软件分析材料内各组织含量变化, 每个试样均至少选择 3 张不同位置的金相照片, 利用软件得到了组织含量的平均值, 以及标准偏差。图 3 所示为外场处理前后钛合金中初生 α 组织的含量变化。由图 3 可见, 数据标准偏差小, 离散程度低, 数据的可靠性比较高。钛合金经过不同外加物

理场处理过后, 初生 α 组织的含量发生变化, 其中未处理材料对应 41%。经过脉冲磁场、脉冲电流以及脉冲电磁处理后, 初生 α 组织含量依次为 42%、45%和 44%。

实验结果表明, 相对于未处理试样, 经过脉冲电磁处理后, 组织含量变化不明显, 初生 α 仅增加 1%; 经过脉冲电流以及脉冲电磁处理后, 初生 α 对应分别增加 4%和 3%。初生 α 组织含量增大, 对应 β 转变组织(片状 α +残余 β 相)含量降低。可能脉冲电磁处理在促进了 TC11 合金中 β 相转变为 α 相。

对于脉冲电流处理材料发生相变。分析原因主要包括电迁移、焦耳热等效应等, 文献[17]中提到钛合金氧化膜的颜色与温度成一定关系。脉冲电流、脉冲电磁处理后, 试样表面均为淡黄色, 对应材料温度不高于 350 °C。而钛合金相变温度为 980~1000 °C, 因此除了焦耳热效应之外, 脉冲电流产生的其他效应也促进了钛合金发生相变。

由于 β 相转变为 α 相为扩散控制相变, α 相形核后的长大受元素扩散控制, 是以一种动力学过程^[18]。因此由脉冲电流引起的电迁移对 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变有重要意义。

脉冲电流引起材料内部金属离子的运动, 原子迁移通量公式如下^[17]

$$\Phi_i = \frac{N_i D_i}{kT} \left(kT \frac{\partial \ln N_i}{\partial x} - \Omega \frac{\partial \sigma}{\partial x} + Z^* e \rho j \right) \quad (1)$$

式中: N_i 为溶质原子浓度; D_i 为扩散系数; k 为玻尔兹曼常数; T 为温度; Ω 为原子体积; $-\frac{\partial \sigma}{\partial x}$ 为应力梯度; Z^* 为有效原子价; e 为电子电荷; ρ 为电阻率; j 为电流密度。由式(1)可知, 外加脉冲电流处理材料时, 电迁移效应将促使材料内部的原子运动与迁移。除此之外, 钛合金导热性能差, 通电过程产生的焦耳热效应, 进一步促进原子运动。

脉冲电流的引入除了促使原子运动迁移, 还会带来额外的吉布斯自由能。材料相变的驱动力主要包括: 化学吉布斯自由能(ΔG_{chem})、表面能(ΔG_{surf})、应变能(ΔG_{stress})以及脉冲电流带来的吉布斯自由能(ΔG_{EP})等^[19], 增加材料相变驱动力。

$$\Delta G = \Delta G_{\text{chem}} + \Delta G_{\text{stress}} + \Delta G_{\text{surf}} + \Delta G_{\text{EP}} + \dots \quad (2)$$

脉冲磁场对材料组织结构的影响, 分析原因可能主要包括以下几个方面: 磁热效应, 本质上固体磁性材料内磁热效应为强磁场与材料内磁自旋体系发生耦合, 最终引起熵的变化, 具体表现为材料置于变化强磁场时, 材料温度发生变化^[20]; 文献[21]提到用 $B=4\text{ T}$

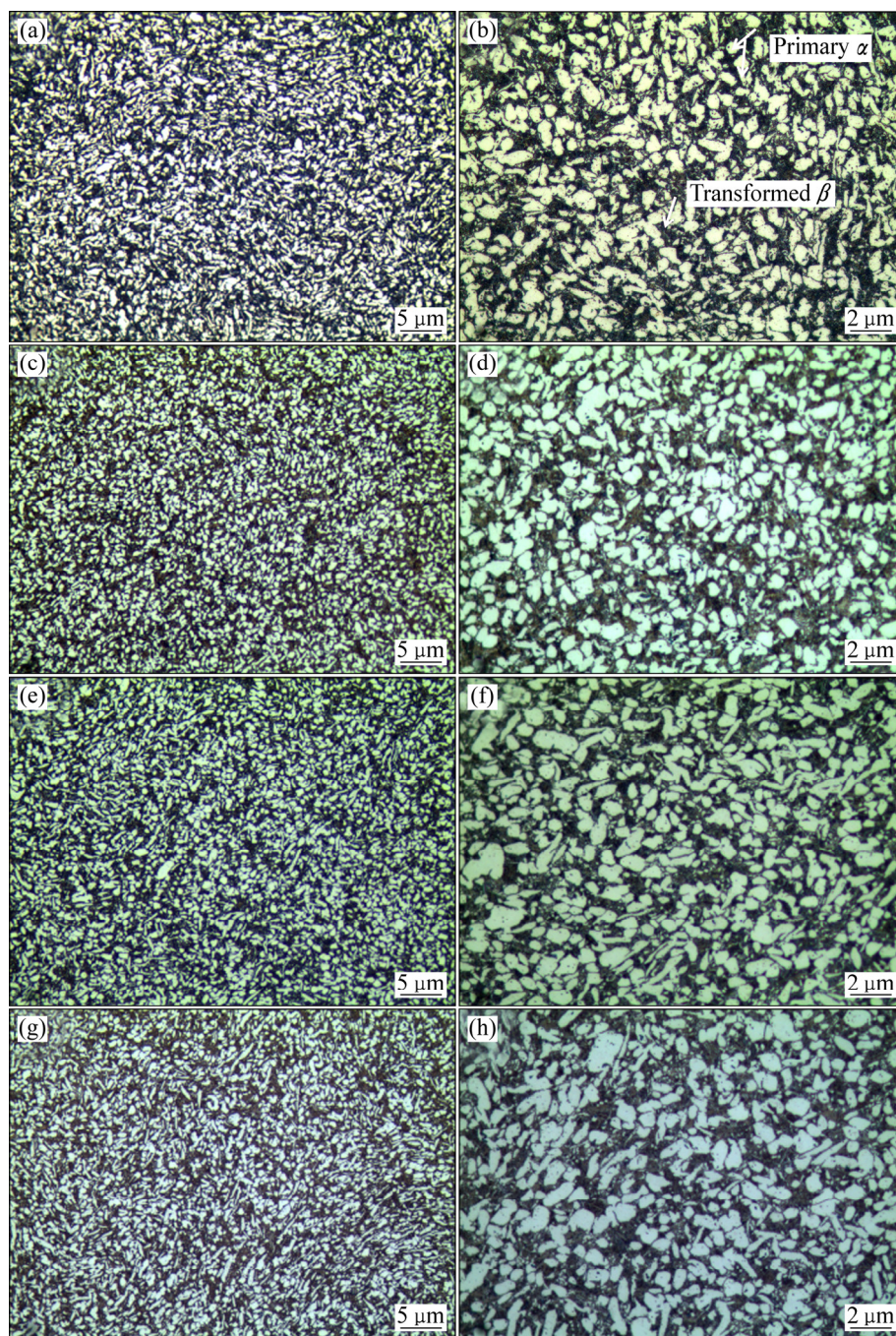


图 2 外场处理前后钛合金的金相组织

Fig. 2 Microstructures of TC11 alloy before and after electromagnetic treatment: (a), (b) Origin; (c), (d) Magnetic; (e), (f) Electropulsing; (g), (h) Electromagnetic

的脉冲磁场处理 TC4 钛合金, 30 个脉冲后样品表面温度平均为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。而本实验中所用脉冲磁场强度为 3 T , 脉冲个数为 20 个, 说明本实验中经脉冲磁场处理后试样温度低于 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。强磁场还会引入吉布斯自由能 ΔG_{MAG} , 类似式(2), 同样增加材料相变的驱动力。

在脉冲电磁处理中, 由于本实验中强磁场方向与运动电荷方向平行, 强磁场对运动电荷作用产生的洛

伦兹力为零。脉冲电磁处理与脉冲电流以及脉冲磁场相比较, 除了强电磁场会引入吉布斯自由能: $\Delta G_{\text{EM}} = \Delta G_{\text{MAG}} + \Delta G_{\text{EP}}$, 相变的驱动力比较高。其余方面则是后两者各自效应的叠加耦合。

分析材料最终相变不显著的原因, 可能为材料预先未经变形, 材料内应变能较低, 吉布斯自由能公式中 ΔG_{stress} 绝对值较小, 最终材料相变驱动力总和不高。

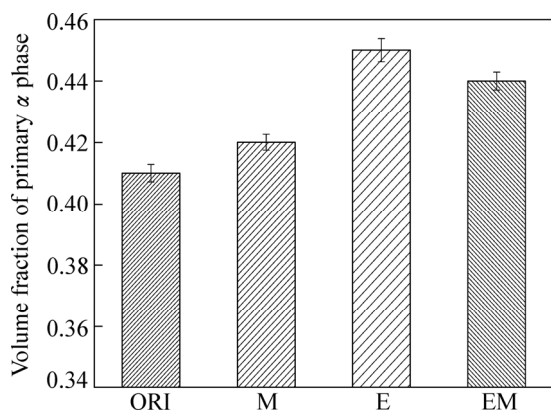


图3 外场处理前后钛合金中初生 α 组织的含量变化

Fig. 3 Volume fraction of primary α phase of TC11 alloy before and after treatment

2.2 外场处理对钛合金相变的影响

图4所示为TC11钛合金外场处理前后XRD谱。钛合金内主要为密排六方结构的 α 相,结合TC11金相组织分析,在 38.481° 出现的峰对应体心立方结构的残余 β 相。外场处理后材料内并未发生明显的相变。由于XRD检测能力有限,一般认为产生衍射峰,析出物必须达到一定的量(一般超过1%或者达到5%左右)^[22]。 β -Ti另外两个衍射峰没有出现,可能是由于另外两个晶面的残余 β -Ti含量太少,XRD检测不出。

分析外场处理前后材料晶格参数变化,原始试样及外场处理后试样 α -Ti晶格参数值,如表2所示。密排六方结构的 α -Ti一个晶胞内有两个原子, a 为六方结构底面边长, c 表示六棱柱体高度。相比于原始试样,外场处理后 α -Ti轴比均增大。脉冲电磁处理 α -Ti轴比最大。可能外场促进半径小于Ti的置换原子(如Al)在 α -Ti中固溶,提高 α 相稳定性,产生固溶强化。

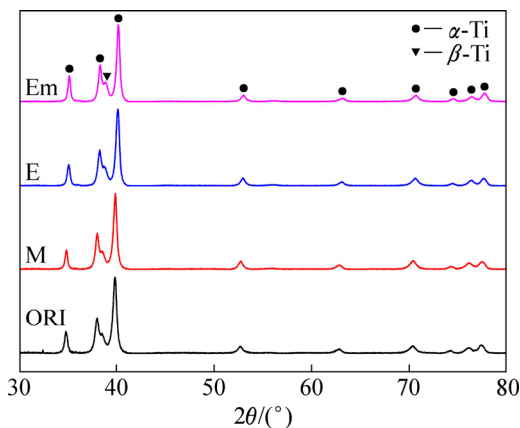


图4 钛合金外场处理前后的XRD谱

Fig. 4 XRD pattern of TC11 alloy before and after electromagnetic treatment

表2 钛合金外场处理前后 α -Ti轴比变化表

Table 2 Axis ratio c/a of α -Ti before and after treatment

Treatment	Axis ratio, c/a
ORI	1.580
M	1.588
E	1.594
EM	1.595

2.3 外场处理对钛合金微观结构的影响

图5所示为TC11合金的TEM像。图5(a)和(c)所示分别为未处理材料微观结构,图5(b)和(d)所示分别为初生 α 相衍射斑点、 β 转变组织衍射斑点。图5(a)中圆圈圈内所指为密排六方结构的初生 α 相,图5(b)所示为密排六方结构的片状 α 相。由图4可知,材料内残余 β 相含量较低,在TEM像中未找到残余 β 相的衍射斑点。

图5(e)和(f)所示为脉冲电磁处理前后材料内部位错图像。可以看出,位错组态发生了比较明显的变化。定性分析结果表明,且未处理材料内部位错密度高,且位错相互缠绕;脉冲电磁处理后,仍有部分位错处于缠绕状态,部分位错在晶界处滑移受阻,但材料内位错密度总体有所下降且缠绕位错减少。其原因可能为磁场会产生磁致塑性效应,LI等^[23]分析了磁致塑性下的位错动力学机制,认为磁场力不足以驱动位错运动,位错运动的原因在于磁致塑性。电脉冲处理则会产生电致塑性,因而在电磁耦合产生的电致/磁致塑性作用下,有利于促进了材料内位错运动。

2.4 外场处理对钛合金硬度影响

图6所示为钛合金外场处理前后显微硬度的变化。钛合金未处理、脉冲磁场、脉冲电流、脉冲电磁处理后显微硬度值依次为365.2、361.3、365.5和355.6。可以看出脉冲磁场、脉冲电流、脉冲电磁处理后材料硬度基本不变或略有下降。其中脉冲电磁处理试样硬度下降最多,较原始试样的下降了2.6%。

分析钛合金外场处理后表面硬度下降原因,结合图3,外场处理材料过后,TC11合金中初生 α 相均略有增加,初生 α 相比片状 β 转变组织有更好的抗塑性变形能力,材料塑性相应下降。结合表2可知,外场处理又进一步促进 α 相固溶强化,材料塑性也应下降。而结合图5分析可知,在电致/磁致塑性作用下,材料位错缠绕减少,有利于位错运动,材料塑性应提高。综上材料表面硬度的变化可能为位错的变化和内部组织的综合反映。

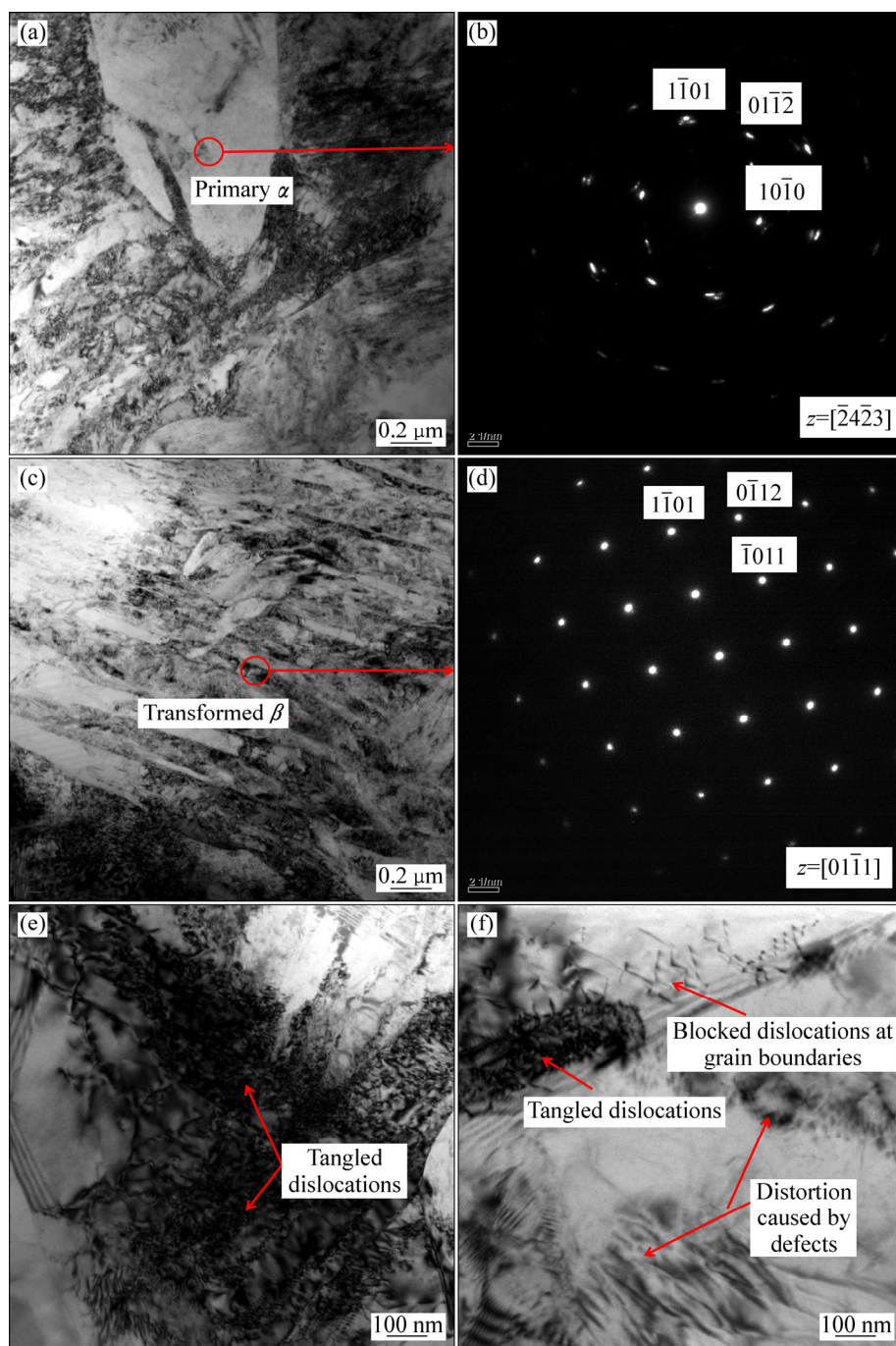


图 5 TC11 合金的 TEM 像

Fig. 5 TEM images of TC11 alloy: (a), (c) Microstructure of original sample; (b) Diffraction spots of primary α ; (d) Diffraction spots of transformed β phase; (e) Dislocations of original sample; (f) Dislocations after electromagnetic treatment

3 结论

1) 脉冲电流、脉冲磁场、脉冲电磁处理未变形 TC11 固体材料, 材料内初生 α 相含量均增大。其中脉冲电磁处理过后, 材料内初生 α 增加 1%; 经脉冲电流、

脉冲电磁处理后, 初生 α 相含量分别提高 4%、3%。

2) 脉冲电流、脉冲磁场、脉冲电磁处理后, 材料内可能发生了 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变, 电流/磁场引入额外的相变的驱动力; 相变不显著的可能因为材料内部的应变能不高, 使材料总的相变驱动力不够大。

3) 钛合金经脉冲电流、脉冲磁场、脉冲电磁处理后, α 相的轴比 c/a 均增大。

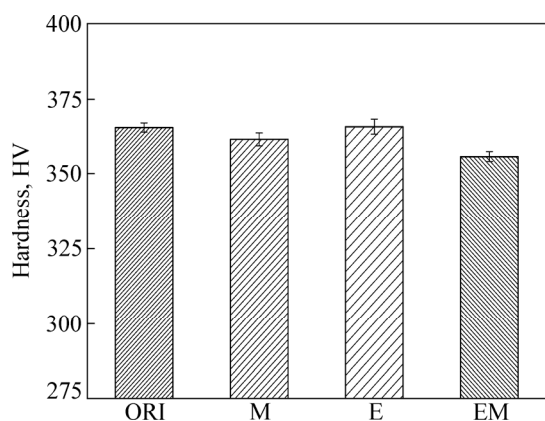


图6 外场处理前后钛合金表面显微硬度柱状图

Fig. 6 Surface microhardness histogram of titanium alloy before and after treatment

4) 脉冲电磁处理后,材料内位错密度下降且缠结位错组态减少。其表面显微硬度最低,较初始材料的下降2.6%。材料表面硬度的变化可能为位错以及材料组织结构的综合反映。

5) 脉冲电流、脉冲磁场、脉冲电磁处理未变形材料,可通过影响材料组织结构和位错的运动,来实现材料性能调控。

REFERENCES

[1] 金和喜,魏克湘,李建明,周建宇,彭文静. 航空用钛合金研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(2): 280–292.
JIN He-xi, WEI Ke-xiang, ZHOU Jian-yu, PENG Wen-jing. Research development of titanium alloy in aerospace industry[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(2): 280–292.

[2] 杨英丽,罗媛媛,赵恒章,郭获子,吴金平,苏航标,赵彬. 我国舰船用钛合金研究应用现状[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(S2): 538–544.
YANG Ying-li, LUO Yuan-yuan, ZHAO Heng-zhang, GUO Di-zi, WU Jin-ping, SU Hang-biao, ZHAO Bin. Research and application status of titanium alloys for warships in China[J]. Rare metal Materials and Engineering, 2011, 40(S2): 538–544.

[3] 吕祥鸿,舒滢,赵国仙,谢俊峰,薛艳. 钛合金石油管材的研究和应用进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(6): 1518–1524.
LÜ Xiang-hong, SHU Ying, ZHAO Guo-xian, XIE Jun-feng, XUE Yan. Research and application progress of Ti alloy oil country tubular goods[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(6): 1518–1524.

[4] 丁文溪,王建勋. 钛制化工设备制造质量的控制[J]. 化工机械, 2012(2): 139–142.

DING Wen-xi, WANG Jian-xun. Quality control in manufacturing titanium chemical equipments[J]. Chemical Engineering Machinery, 2012(2): 139–142.

[5] ZHANG R, WAN Y, XING A I, WANG T, MEN B. Preparation of micro-nanostructure on titanium implants and its bioactivity[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(4): 1019–1024.

[6] 郭欣. 外场处理对硬质合金性能和组织的影响[D]. 长沙: 中南大学, 2012: 69–70.
GUO Xin. Effect of external field treatment on properties and microstructure of cemented carbide[D]. Changsha: Central South University, 2012: 69–70.

[7] CONRAD H. Effects of electric current on solid state phase transformations in metals[J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 287(2): 227–237.

[8] 石琛,毛大恒,黄长清. 电磁-超声能场对1060铝板带再结晶组织与织构的影响[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(3): 606–614.
SHI Chen, MAO Da-heng, HUANG Chang-qing. Effect of electromagnetic-ultrasonic energy field on recrystallization microstructure and texture of 1060 aluminum alloy plate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(3): 606–614.

[9] YE Xiao-xin, TSE ZTH, TANG Guo-yi, SONG Guo-lin. Effect of high-Energy electropulsing on the phase transition and mechanical properties of two-phase titanium alloy strips[J]. Advanced Engineering Materials, 2015, 17(7): 995–1007.

[10] YE Xiao-xin, TSE ZTH, TANG Guo-yi. Mechanical properties and tensile fracture of Ti-Al-V alloy strip under electropulsing-induced phase change[J]. Journal of Materials Research, 2015, 30(2): 206–223.

[11] YE Xiao-xin, TSE ZTH, TANG Guo-yi, GENG Yu-bo, SONG Guo-lin. Influence of electropulsing globularization on the microstructure and mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy strip with lamellar microstructure[J]. Materials Science and Engineering A, 2015, 622(14): 1–6.

[12] YE Xiao-xin, WANG Ling-sheng, TSE ZTH, TANG Guo-yi, SONG Guo-lin. Effects of high-energy electro-pulsing treatment on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy[J]. Materials Science and Engineering C, 2015, 49: 851–860.

[13] YE Xiao-xin, YANG Yan-yang, SONG Guo-lin, TANG Guo-yi. Enhancement of ductility, weakening of anisotropy behavior and local recrystallization in cold-rolled Ti-6Al-4V alloy strips by high-density electropulsing treatment[J]. Applied Physics A, 2014, 117(4): 2251–2264.

[14] YE Xiao-xin, LI Xiao-pei, SONG Guo-lin, TANG Guo-yi. Effect of recovering damage and improving microstructure in the titanium alloy strip under high-energy electropulses[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 616: 173–183.

[15] LI Gui-rong, LI Yue-ming, WANG Fang-fang, WANG

- Hong-ming. Microstructure and performance of solid TC4 titanium alloy subjected to the high pulsed magnetic field treatment[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 644: 750–756.
- [16] WANG Hong-ming, LI Gui-rong, LI Yue-ming, CUI Yu-Hua, PENG Cong-Xiang, ZHENG Rui, LI Pei-si, ZHAO Yu-tao. Influence of high magnetic field on β - α phase transformation in TC4 titanium alloy[J]. Advanced Materials Research, 2014, 941/944: 112–115.
- [17] 张源, 张爱荔, 李惠娟. TC4钛合金的表面氧化及其对疲劳性能的影响[J]. 钛工业进展, 2010, 27(1): 25–27.
- ZHANG Yuang, ZHANG Ai-li, LI Hui-juan. Surface oxidation and its effect on the fatigue property of TC4 alloy[J]. Titanium Industry Progress, 2010, 27(1): 25–27.
- [18] 陈逸. Ti-Al-Mo-V-Cr-Fe系钛合金中扩散及 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变的动力学研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2015.
- CHEN Yi. Kinetic study of the diffusion and $\beta \rightarrow \alpha$ phase transformation in Ti-Al-Mo-V-Cr-Fe titanium alloy[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2015.
- [19] GUAN Lei, TANG Guo-yi, CHU P K. Recent advances and challenges in electroplastic manufacturing processing of metals[J]. Journal of Materials Research, 2010, 25(7): 1215–1224.
- [20] PECHARSKY V K, GSCHNEIDER K A, PECHARSKY A O, TISHIN A M. Thermodynamics of the magnetocaloric effect[J]. Physical Review B, 2001, 64(14): 419–427.
- [21] 李桂荣, 李月明, 王芳芳, 王宏明. 脉冲强磁场处理对TC4钛合金显微组织及力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(2): 330–337.
- LI Gui-rong, LI Yue-ming, WANG Fang-fang, WANG Hong-ming. Effect of high pulsed magnetic field on microstructure and mechanical properties of TC4 titanium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(2): 330–337.
- [22] 赵永庆, 陈永楠, 张学敏. 钛合金相变及热处理[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2012: 76–78.
- ZHAO Yong-qing, CHEN Yong-nan, ZHANG Xue-min. Phase transformation and heat treatment of titanium alloy[M]. Changsha: Central South University Press, 2012: 76–78.
- [23] 李桂荣, 王宏明, 李沛思, 高雷章, 彭琮翔, 郑瑞. 磁致塑性效应下的位错动力学机制[J]. 物理学报, 2015, 64(14): 337–346.
- LI Gui-rong, WANG Hong-ming, LI pei-si, GAO Lei-zhang, PENG Cong-xiang, ZHENG Rui. Mechanism of dislocation kinetics under magnetoplastic effect[J]. Acta Phys Sin, 2015, 64(14): 337–346.

Effects of electromagnetic treatment on microstructures and properties of TC11 titanium alloy

WANG Lin, LIU Jian, YANG Yi, YANG Gang, WEI Can, WANG Li-bo, GAO Yi

(School of Manufacturing Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The effects of magnetic field(M), electropulsing(E) and electromagnetic(EM) treatment on the microstructure, lattice parameter, dislocations and microhardness of the undeformed solid TC11 alloy were investigated. The results show that the volume fractions of primary α phase increase by 4% and 3%, respectively, after E and EM treatment, indicating that the external fields can provide additional driving force for the phase transformation of β to α . The axis ratio c/a of α phase increases after the treatments, implying strengthened α phase by solid solution. Meanwhile, the dislocation entanglement density decreases and the surface microhardness is reduced after the EM treatment. A 2.6% decrease in hardness is produced. The presented study shows external field treatment can impose significant influence on the properties of the materials by altering microstructures and movement of dislocations of the material.

Key words: TC11 titanium alloy; electromagnetic; microstructure; dislocation; microhardness

Foundation item: Projects(51605317, 51575369, 51675357) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2016-11-29; **Accepted date:** 2017-03-31

Corresponding author: LIU Jian; Tel: +86-18302832246; E-mail: liujian@scu.edu.cn

(编辑 龙怀中)